



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년11월17일
(11) 등록번호 10-2602966
(24) 등록일자 2023년11월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/02 (2006.01) *B01D 61/02* (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) *B01D 69/10* (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) *C01B 32/174* (2017.01)
C01B 32/198 (2017.01)
 (52) CPC특허분류
B01D 71/0212 (2022.08)
B01D 61/027 (2022.08)
 (21) 출원번호 10-2022-0154551(분할)
 (22) 출원일자 2022년11월17일
 심사청구일자 2022년11월17일
 (65) 공개번호 10-2022-0162655
 (43) 공개일자 2022년12월08일
 (62) 원출원 특허 10-2022-0065583
 원출원일자 2022년05월27일
 심사청구일자 2022년05월27일
 (30) 우선권주장
 1020210070527 2021년06월01일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 ACS NANO VOL.4, NO.5, 2615-2626, Elena
 Heister(2010.04.09.)*
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
 서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
 (72) 발명자
김대우
 서울특별시 서대문구 연세로 50(연세대학교 GS칼
 텍스산학협력관) 301호
최연규
 서울특별시 서대문구 연세로 50(연세대학교 GS칼
 텍스산학협력관) 308호
 (74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 8 항

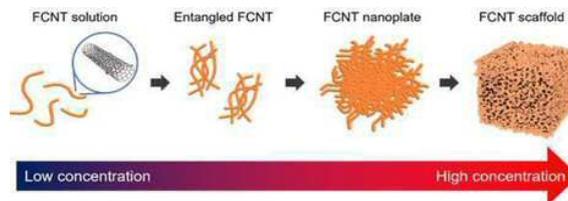
심사관 : 김훈석

(54) 발명의 명칭 **극성 탄소나노튜브 분산액 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 고농도로 용매에 분산이 가능한 극성 탄소나노튜브 분산액 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 극성 탄소나노튜브 분산액 및 이의 제조방법에 따르면, 계면 활성제나 안정제의 사용 없이도 고농도로 용매에 분산이 가능한 극성 탄소나노튜브 분산액을 제조할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

B01D 67/0025 (2013.01)
B01D 67/0088 (2022.08)
B01D 67/009 (2013.01)
B01D 69/10 (2022.08)
B01D 69/12 (2022.08)
C01B 32/174 (2017.08)
C01B 32/198 (2021.01)
C01P 2004/17 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

Expert Rev. Med. Devices 6(5), 499-505(2009),
 Sharon L Edwards(2014.1.14.)*
 KR1020150135090 A*
 KR1020160126921 A
 KR1020180138314 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711107411
 과제번호 2020R1C1C1003289
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
 연구과제명 이차원 다공성 결정 소재 기반 고성능 가스 분리막 개발
 기여율 40/100
 과제수행기관명 연세대학교
 연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415173534
 과제번호 20013621
 부처명 산업통상자원부
 과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
 연구사업명 산업기술거점센터육성시범사업(R&D)
 연구과제명 초임계 소재 산업기술거점센터
 기여율 30/100
 과제수행기관명 연세대학교 산학협력단
 연구기간 2021.03.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345332192
 과제번호 2019R1A6A1A11055660
 부처명 교육부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 이공학학술연구기반구축(R&D)
 연구과제명 나노과학기술연구소
 기여율 30/100
 과제수행기관명 연세대학교
 연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

3차원 다공성 스캐폴드 구조를 가지는 극성 탄소나노튜브로 이루어지고, 상기 극성 탄소나노튜브는 얽힌 구조(entanglement)를 갖는, 극성 탄소나노튜브 분산액.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 극성 탄소나노튜브는 산소/탄소 원자비가 0.1 이상이고, XRD의 $2\theta^\circ$ 위치에서 반치전폭이 2.0 이상인, 극성 탄소나노튜브 분산액.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 극성 탄소나노튜브 분산액은 점탄성을 가지는, 극성 탄소나노튜브 분산액.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 극성 탄소나노튜브의 극성기는 탄소나노튜브의 표면에 위치하는, 극성 탄소나노튜브 분산액.

청구항 5

(a) 탄소나노튜브를 부분적으로 산화하여 극성 탄소나노튜브를 제조하는 단계;

(b) 상기 극성 탄소나노튜브를 기계적으로 밀링하는 단계;

(c) 상기 밀링한 극성 탄소나노튜브를 용매와 혼합하여 분산액을 제조하는 단계; 및

(d) 상기 분산액을 초음파 처리하는 단계;를 포함하고,

상기 극성 탄소나노튜브는 3차원 다공성 스캐폴드 구조를 갖는, 극성 탄소나노튜브 분산액의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 용매는 물, 에탄올, 이소프로판알코올(IPA), 아세톤, 디메틸포름아미드(DMF) 및 N-메틸피리리돈(NMP)로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 극성 탄소나노튜브 분산액의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 극성 탄소나노튜브 분산액 중 극성 탄소나노튜브의 농도는 1 mg/mL 이상인, 극성 탄소나노튜브 분산액의

제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 극성 탄소나노튜브 분산액의 총 중량에서 계면 활성제의 중량이 0.01 중량% 미만으로 포함되는, 극성 탄소나노튜브 분산액의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고농도로 용매에 분산이 가능한 극성 탄소나노튜브 분산액 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 탄소나노튜브(Carbon nanotube; CNT)는 기계적 강도 및 탄성도가 뛰어나며, 화학적으로 안정하고, 환경 친화성을 가지고 있으며, 전기적으로 도체 및 반도체성을 가지고 있을 뿐만 아니라 직경이 1 nm에서 수십 nm이고 길이가 수 μm 에서 수십 μm 로 종횡비가 약 1,000에 이르는 기존의 어떠한 물질보다도 크다. 또한, 비표면적이 매우 커, 향후 차세대 정보전자소재, 고효율 에너지 소재, 고기능성 복합소재, 친환경 소재 등의 분야에서 21세기를 이끌어갈 첨단 신소재로 각광을 받고 있다.

[0004] 이러한 탄소나노튜브는 열화학 기상증착법이나 아크방전법을 이용하여 합성되는데, 합성 과정에서 개개의 탄소나노튜브 입자 간에 응집현상이 발생한다. 탄소나노튜브의 응집 현상은 μm 수준에서 탄소나노튜브가 각각의 입자로서 다른 입자들과 서로 얽히고 감겨지는 물리적 응집과, 단층벽 탄소나노튜브(SWCNT) 경우처럼 nm 수준에서 분자간의 힘인 반데르발스 힘과 같은 표면인력에 의해 응집되는 화학적 응집으로 구분할 수 있다. 이러한 탄소나노튜브의 응집 현상은 기계적 강도와 전도 특성을 향상시킬 수 있는 3차원적 네트워크 구조형성을 방해하기 때문에 탄소나노튜브 분산 기술의 중요성이 부각되고 있다.

[0005] 즉, 탄소나노튜브가 가지고 있는 다양한 장점에도 불구하고 응집 현상이 크고, 표면의 소수성(hydrophobic)이 크기 때문에 다른 매질과의 혼합 특성이 매우 열악할 뿐 아니라 물을 비롯한 유기 용제류에 대한 용해성도 없다. 따라서 탄소나노튜브의 장점을 살리면서 다양한 용도로 활용폭을 넓히기 위해서는 다양한 매질과의 상용성을 증대시켜 분산 효율을 양호하게 할 수 있는 방법에 대한 연구가 여전히 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 고농도로 용매에 분산이 가능한 극성 탄소나노튜브 분산액 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 3차원 다공성 스캐폴드 구조를 가지는 극성 탄소나노튜브를 포함하는 극성 탄소나노튜브 분산액을 제공한다.

[0010] 본 발명의 극성 탄소나노튜브 분산액에 있어서, 상기 극성 탄소나노튜브는 산소/탄소 원자비가 0.1 이상이고, XRD의 $2\theta^\circ$ 위치에서 반치전폭이 2.0 이상일 수 있다.

[0011] 본 발명의 극성 탄소나노튜브 분산액에 있어서, 상기 극성 탄소나노튜브 분산액은 점탄성을 가질 수 있다.

[0012] 본 발명의 극성 탄소나노튜브 분산액에 있어서, 상기 극성 탄소나노튜브의 극성기는 탄소나노튜브의 표면에 위치할 수 있다.

[0013] 본 발명은 (a) 탄소나노튜브를 부분적으로 산화하여 극성 탄소나노튜브를 제조하는 단계; (b) 상기 극성 탄소나노튜브를 기계적으로 밀링하는 단계; (c) 상기 밀링한 극성 탄소나노튜브를 용매와 혼합하여 분산액을 제조하는 단계; 및 (d) 상기 분산액을 초음파 처리하는 단계를 포함하는 극성 탄소나노튜브 분산액의 제조방법을 제공한다

다.

- [0014] 본 발명의 극성 탄소나노튜브 분산액의 제조방법에 있어서, 상기 용매는 물, 에탄올, 이소프로판알코올(IPA), 아세톤, 디메틸포름아미드(DMF) 및 N-메틸피리리돈(NMP)로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0015] 본 발명의 극성 탄소나노튜브 분산액의 제조방법에 있어서, 상기 극성 탄소나노튜브 분산액 중 극성 탄소나노튜브의 농도는 1 mg/mL 이상일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 극성 탄소나노튜브 분산액의 제조방법에 있어서, 상기 극성 탄소나노튜브 분산액은 계면 활성제를 실질적으로 포함하지 않을 수 있다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명의 극성 탄소나노튜브 분산액 및 이의 제조방법에 따르면, 계면 활성제나 안정제의 사용 없이도 고농도로 용매에 분산이 가능한 극성 탄소나노튜브 분산액을 제조할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1(a)는 MWCNT, 도 1(b)는 FCNT의 구조를 SEM 및 TEM으로 관찰한 그림이다.
 도 2는 MWCNT 및 FCNT의 XRD 패턴을 나타내는 그래프이다.
 도 3(a)는 종래 산화된 탄소나노튜브, 도 3(b)는 본 발명의 극성 탄소나노튜브의 화학적 구조를 XPS 스펙트럼을 사용하여 관찰한 그래프이다.
 도 4는 MWCNT 및 FCNT의 BET isotherm을 나타낸 그래프이다.
 도 5는 고농도 FCNT 분산액에 구조화되어 있는 FCNT 스캐폴드 구조를 SEM 및 TEM으로 관찰한 그림이다.
 도 6은 FCNT가 분산액 내에서 자가조립되는 과정을 나타내는 개략도이다.
 도 7은 FCNT가 분산액 내에서 3차원 다공성 스캐폴드 구조를 나타내는 개략도이다.
 도 8은 MWCNT 및 FCNT를 다양한 용매에 용해했을 때 분산도를 나타내는 그림이다.
 도 9(a)는 FCNT 필름 상면을 SEM으로 관찰한 그림, 도 9(b)는 FCNT 필름을 AFM으로 관찰한 그림, 도 9(c)는 FCNT 필름 단면을 SEM으로 관찰한 그림이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 극성 탄소나노튜브 분산액 및 이의 제조방법을 상세히 설명한다.
- [0022] 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다.
- [0023] 이 때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명을 생략한다.
- [0024] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0025] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.
- [0026] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 또는 구성 요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.
- [0027] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서, 막(층), 영역, 구성 요소 등의 부분이 다른 부분 위에 또는 상에 있다고 할 때, 다른 부분과 접하여 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막(층), 다른 영역, 다른 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.

- [0028] 본 발명에서의 용어, “미세기공(Micropore)”은 내부 기공의 평균 직경이 2 nm 미만인 것을, “메조기공(Mesopore)”은 내부 기공의 평균 직경이 2 nm 내지 50 nm인 것을, “매크로기공(Macropore)”은 내부 기공의 평균 직경이 50 nm 초과인 것을 의미한다.
- [0030] 본 발명에 따른 극성 탄소나노튜브 분산액은 3차원 다공성 스캐폴드 구조를 가지는 극성 탄소나노튜브를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브는 단일벽 극성 탄소나노튜브 또는 다중벽 극성 탄소나노튜브일 수 있으며, 바람직하게는 다중벽 극성 탄소나노튜브일 수 있다. 다중벽 극성 탄소나노튜브는 기계적 강도가 우수하고, 인장의 반복에 따른 구조 유지성이 우수하며, 인장 범위가 넓어 분리막에 사용되는데 장점이 있다. 또한, 상기 극성 탄소나노튜브는 종횡비(aspect ratio)가 100 내지 50,000 일 수 있고, 바람직하게는 1,000 내지 45,000 일 수 있고, 더욱 바람직하게는 4,000 내지 40,000 일 수 있다. 상기 범위의 종횡비를 가짐에 따라, 스캐폴드의 구조가 붕괴되지 않고 우수한 기계적 강도를 가질 수 있으며, 얽힌 구조(entanglement)를 가질 수 있는 장점이 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브의 표면적은 100 내지 500 m²/g 일 수 있고, 바람직하게는 200 내지 300 m²/g 일 수 있다. 상기 범위의 표면적을 가짐에 따라, 극성 탄소나노튜브의 응집이 억제될 수 있고, 계면 활성제의 추가 없이도 다양한 용매에 분산될 수 있는 장점이 있다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브의 극성기는 탄소나노튜브의 표면에 위치할 수 있다. 표면에 위치하는 극성기를 포함하는 탄소나노튜브는 극성기에 의한 친수성 및 탄소에 의한 소수성을 동시에 가짐으로써 균일한 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브는 산소를 함유하는 작용기를 포함할 수 있고, 상기 산소를 함유하는 작용기는 히드록실기, 에폭시기 및 카르복실기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브는 얽힌 구조(entanglement)를 가질 수 있다. 상기 작용기 및 구조를 포함함으로써 인하여 극성 탄소나노튜브는 3차원 다공성 스캐폴드 구조를 형성할 수 있고, 극성 탄소나노튜브 분산액에 존재하는 극성 탄소나노튜브가 3차원 다공성 스캐폴드 구조를 가짐으로 인하여 극성 탄소나노튜브의 응집이 억제될 수 있고, 계면 활성제의 추가 없이도 다양한 용매에 분산될 수 있는 장점이 있다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브는 산소/탄소 원자비가 0.1 이상일 수 있고, 바람직하게는 0.1 내지 0.5일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 0.3일 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브는 XRD의 2θ° 위치에서 반치전폭(Full Width Half Maximum; FWHM)이 통상적인 탄소나노튜브의 반치전폭(1.98)보다 크며, 구체적으로 2.0 이상일 수 있고, 바람직하게는 2.2 이상일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 2.2 내지 2.5일 수 있다. 상기 범위의 산소/탄소 원자비 및 FWHM을 가짐에 따라, 다수의 산소기를 포함하기 때문에 용액 상에서 강한 정전기적 반발이 발생하며, 단순한 응집을 형성하기 보다 자가조립을 통해 용매 내에서 3차원적인 스캐폴드 구조를 형성할 수 있는 장점이 있다. 이에 반해 통상적인 산화반응을 통해 극성기가 도입된 탄소나노튜브는 산소/탄소 원자비가 낮아 수상에서 분산성은 향상되지만 응집되는 경향이 높아, 균질한 고농도 분산액의 제조가 불가능하다. 여기서 스캐폴드 구조의 의미는 극성 탄소나노튜브가 자가조립을 통하여 스스로 얽힌 스폰지와 같은 다공성 구조를 의미하며, 스캐폴드 기공의 크기는 수백 마이크로미터 직경의 수준으로 통상의 Macropore에 해당한다. 스캐폴드를 이루는 극성의 탄소나노튜브는 얽힌 구조를 형성하고 있다.
- [0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브는 점탄성 극성 탄소나노튜브 분산액을 도포하여 제조된 것일 수 있다. 점탄성 극성 탄소나노튜브 분산액을 도포하여 제조된 극성 탄소나노튜브는 낮은 표면 거칠기를 가지고, 고분자 용액과 같은 점탄성을 가짐에 따라, 바코팅/닥터블레이드 코팅 등을 통하여 균일하게 코팅 용액을 기판에 도포할 수 있다. 또한, 자가조립을 통해 용매 내에서 3차원적인 스캐폴드 구조를 형성할 수 있고, 응집되는 경향이 높은 통상적인 탄소나노튜브와 비교하여 다양한 용매에서 균질한 고농도 분산액의 제조가 가능한 장점이 있다.
- [0039] 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브 분산액은 3차원 다공성 스캐폴드 구조를 가지는 구조를 형성할 수 있고, 상기 3차원 다공성 스캐폴드 구조는 극성 탄소나노튜브가 서로 얽힌 구조에 의하여 형성될 수 있다. 상기 극성 탄소나노튜브 분산액에 존재하는 극성 탄소나노튜브가 3차원 다공성 스캐폴드 구조를 가짐으로 인하여 극성 탄소나노튜브의 응집이 억제될 수 있고, 계면 활성제의 추가 없이도 다양한 용매에 분산될 수 있는 장점이 있다.

- [0041] 본 발명에 따른 극성 탄소나노튜브 분산액의 제조방법은 (a) 탄소나노튜브를 부분적으로 산화하여 극성 탄소나노튜브를 제조하는 단계; (b) 상기 극성 탄소나노튜브를 기계적으로 밀링하는 단계; (c) 상기 밀링한 극성 탄소나노튜브를 용매와 혼합하여 분산액을 제조하는 단계; 및 (d) 상기 분산액을 초음파 처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브 분산액의 제조방법에 있어서, 상기 단계 (b)의 기계적 밀링 공정에 의하여 단순한 응집이나 다발을 형성하기 보다는 자가 조립으로 인한 3차원적인 스캐폴드 구조를 형성할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브 분산액의 제조방법에 있어서, 상기 단계 (c)의 분산액의 용매는 극성 탄소나노튜브를 분산시킬 수 있는 것이라면 특별히 제한하지 않지만, 물, 에탄올(Ethanol), 2-프로판올(2-propanol), 아세톤(Acetone), 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide) 또는 메틸피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone)일 수 있으며, 물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0045] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브 분산액의 제조방법에 있어서, 상기 극성 탄소나노튜브를 포함하는 분산액 중 극성 탄소나노튜브의 농도는 1 mg/mL 이상일 수 있고, 바람직하게는 1 내지 100 mg/mL 일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 20 내지 50 mg/mL 일 수 있다. 상기 범위의 농도를 가짐에 따라, 기존에는 저농도 분산만 가능하여 고농도에서는 응집된 입자를 보이는 문제점을 해결하여 우수한 분산성을 가질 수 있는 장점이 있다.
- [0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브 분산액의 제조방법에 있어서, 상기 단계 (d)의 기계적 초음파 공정에 의하여 단순한 응집이나 다발을 형성하기 보다는 자가 조립으로 인한 3차원적인 스캐폴드 구조를 형성할 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브 분산액의 제조방법에 있어서, 상기 극성 탄소나노튜브 분산액은 계면 활성제를 실질적으로 포함하지 않을 수 있다. 여기서 계면 활성제를 실질적으로 포함하지 않을 수 있음의 의미는 극성 탄소나노튜브 분산액의 총 중량에서 계면 활성제의 중량이 0.1중량%, 구체적으로 0.01중량% 미만으로 포함되는 것을 의미한다.
- [0048] 일반적으로 극성 탄소나노튜브 필름을 제조하기 위해서는 계면 활성제를 이용하여 분산액을 제조하여야 하는데, 이는 공정이 복잡하고 계면 활성제의 제거를 위하여 추가 세척이 필요한 문제가 있었다. 또한, 계면 활성제를 사용하지 않기 위해서는 디메틸포름아미드(DMF) 또는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)과 같은 용매를 이용하여 분산액을 제조하여야 하는데, 이러한 용매의 성질에 의하여 다공성 지지체에 손상을 일으키는 문제가 있었다. 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브 분산액의 제조방법은 계면 활성제를 실질적으로 포함하지 않음으로 인하여 상기 문제점을 해결할 수 있다.
- [0050] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명한다. 다만, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0052] <실시예> FCNT 분산액의 제조
- [0053] 극성 탄소나노튜브(Functionalized carbon nanotube; FCNT)는 탄소나노튜브(Carbon nanotube; CNT)/KMnO₄의 비율과 산화 시간을 변경하여 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotube; MWCNT)의 산화도를 조절하여 제조하였다. β 및 γ 알켄에 대한 KMnO₄의 반응으로 인해 MWCNT에서 산소를 포함하는 작용기가 생성되었으며, 산소를 포함하는 작용기의 밀도가 증가함에 따라 MWCNT의 압축이 해제된다. 구체적인 제조방법은 아래와 같다.
- [0055] 1. FCNT의 제조
- [0056] 먼저, FCNT는 MWCNT의 부분적인 산화를 통하여 제조하였다. MWCNT는 직경 15 내지 25 nm, 길이 20 내지 100 μm, 7 내지 12층의 두께를 가진다. 200 mL의 H₂SO₄에 4g의 MWCNT를 혼합하고, 8g의 KMnO₄를 ice bath에서 혼합물에 첨가한 후, 35℃의 온도에서 혼합물을 교반하였다. 1시간 동안 교반한 후, 350 mL의 탈이온수와 80 mL의 과산화수소(H₂O₂)를 순차적으로 혼합물에 첨가하여 산화반응을 종결시키고 남아있는 산화제를 제거하였다.
- [0058] 2. FCNT 분산액의 제조
- [0059] FCNT를 1200rpm에서 6시간 동안 볼 밀링하고 다시 300rpm에서 6시간 동안 볼 밀링하였다. 볼 밀링 후, 탈이온수를 FCNT에 첨가하여 농도를 40 mg/mL로 조절하고, 준비된 분산액을 horn sonicator(VC 505, Sonics &

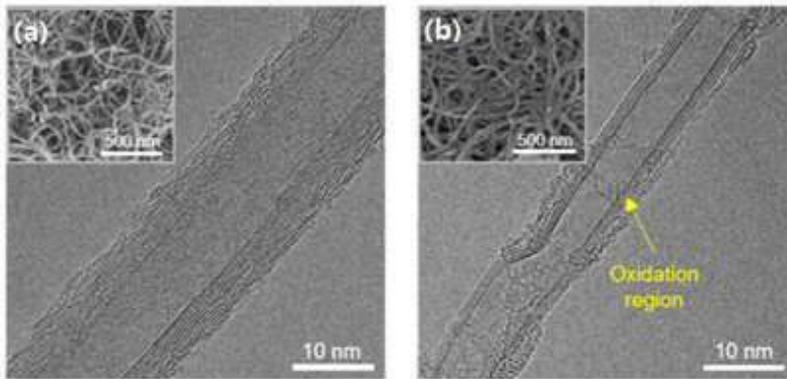
Materials, USA)로 3시간 동안 초음파 처리하였다. FCNT 분산액은 초음파 처리 후 하이드로겔과 같은 점성을 나타냈다. FCNT 분산액을 탈이온수로 추가로 희석하여 1 mg/mL 용액을 제조하였다.

- [0061] <실험예 1> 구조 분석
- [0062] MWCNT, FCNT의 형태 및 구조를 투과 전자 현미경(TEM; JEM-F200, JEOL, Japan) 및 전계 방출 주사 전자 현미경(SEM; 7610f-plus, JEOL, Japan)을 사용하여 관찰하였다.
- [0063] 도 1(a)를 참조하면, MWCNT의 SEM 이미지에서 매크로포어가 있는 MWCNT 번들을 관찰할 수 있었고, MWCNT의 직경은 15 내지 25 nm임을 확인할 수 있다. 다음으로, 도 1(b)를 참조하면, MWCNT를 부분 산화하여 제조한 FCNT의 경우, MWCNT와 같이 다중벽 구조와 다공성 네트워크를 유지함과 동시에, 부분적으로 산화된 영역은 화살표로 표시된 것을 관찰할 수 있다.
- [0065] 다음으로, MWCNT 및 FCNT의 XRD 패턴을 고해상도 XRD(Smartlab, Rigaku, Japan)를 통하여 1°C의 스캔 속도로 조사하였다.
- [0066] 도 2를 참조하면, FCNT와 MWCNT는 25.6° 에서 피크를 가져 XRD 패턴에 유사성을 보였는데, 이를 통하여 MWCNT에서 FCNT로의 부분 산화에 의하여 층간 간격 및 구조에 영향을 주지 않아 서로 유사한 구조를 가지면서, 표면에 산소를 포함하는 작용기가 생성된 것을 확인하였다. 다만, FCNT는 MWCNT의 산화로 인한 결정도의 감소로 인해 피크가 MWCNT에 비하여 넓어짐과 동시에 피크의 강도가 감소한 것을 확인하였다.
- [0068] 다음으로, FCNT의 산화 정도를 측정하기 위하여 XPS 스펙트럼을 관찰하였다. 도 3(a)을 참조하면, 기존의 산화된 CNT의 경우에는 개별화된 CNT의 구조 유지 및 분산을 위하여 표면 처리를 최소화하였기 때문에 산화도가 매우 적은 것을 알 수 있다. 그러나, 도 3(b)를 참조하면, FCNT의 경우에 CNT의 구조를 유지함과 동시에, 매우 높은 0 1s 피크를 나타내는 것으로 보아 기존의 산화된 CNT 대비 산화가 진행되어 많은 수의 산소 작용기를 가지는 것을 확인하였다.
- [0070] 다음으로, MWCNT 및 FCNT의 다공성 구조는 BET isotherm을 사용하여 관찰하였다. 도 4를 참조하면, FCNT를 함유하는 층(215.3 m²/g)은 MWCNT를 함유하는 층(178.8 m²/g)에 비해 표면적이 넓었으며, 이는 MWCNT의 부분 산화에 의한 내부 표면 노출에 의하여 내부 벽에 질소 기체의 흡/탈착이 가능하기 때문이다.
- [0071] 다음으로, FCNT의 스캐폴드 구조를 전계 방출 주사 전자 현미경(SEM; 7610f-plus, JEOL, Japan)을 사용하여 관찰하였다. 도 5를 참조하면, FCNT의 스캐폴드 구조를 관찰할 수 있고, 이를 통하여 MWCNT가 FCNT로 부분 산화되는 과정에서 3차원 스캐폴드 구조를 가지는 것을 확인하였다. 고농도에서 얽힌(entangle) FCNT들이 나노플레이트를 형성하고, 3차원적인 스캐폴드를 형성함을 확인하였다. 즉, 높은 중형비를 가지는 CNT(4000~40000)와 많은 산소 작용기에 의하여 FCNT는 서로에게 강한 반발력이 발생하고, 불밀링, 초음파 처리 등의 기계적 혼합공정에 의하여 단순한 응집이나 번들을 형성하기 보다는 자가조립으로 인한 3차원적인 스캐폴드 구조를 형성하는 것을 확인하였다.
- [0073] <실험예 2> FCNT 분산액의 분산도 평가
- [0074] 도 6 및 도 7은 분산액 내에서 FCNT의 자가 조립 과정 및 3차원 다공성 스캐폴드 구조를 가지는 FCNT의 개략도를 나타낸다. 기존 CNT의 경우 용매에 분산될 경우 개별화된 CNT의 상태로 존재하지만, 본 발명의 FCNT의 경우 고농도로 용매에 분산 시 3차원 다공성 스캐폴드 구조를 가지는 것을 확인하였다. 즉, 얽힌 FCNT 사이 및 3차원 다공성 스캐폴드 외부에 용매들이 존재하게 되며, 이로 인해 FCNT는 고농도에서도 분산 안정성을 가지게 되는 것을 확인하였다.
- [0076] 다음으로, 제조된 FCNT 분산액의 분산도를 평가하기 위하여, 제조된 FCNT를 다양한 용매에 용해시켜 관찰하였다.
- [0077] 도 8을 참조하면, 기존의 MWCNT 및 MWCNT의 부분 산화를 통하여 수득한 FCNT를 불 밀링 및 초음파 처리를 통하여 기계적으로 혼합하여 1 mg/mL의 농도로 다양한 용매에 분산시켰을 경우, 분산이 되지 않아 동일 농도에서 입자의 응집이 나타난 MWCNT와 달리, FCNT의 경우에는 이러한 현상이 관찰되지 않았다. 이러한 분산 안정성을 기반으로 물에 40 mg/mL 이상의 고농도로 분산된 분산액을 제조할 수 있으며, 이러한 분산액은 점탄성을 가지는 특징이 있다. 즉, MWCNT의 부분 산화에 의하여 생성된 3차원 스캐폴드 구조의 FCNT에 의하여, 용매의 종류와 관계없이 입자의 응집이 억제되어 분산도가 크게 향상된 것을 확인할 수 있다.
- [0079] 다음으로, 점탄성을 가지는 고농도 FCNT 분산액을 이용하여 대면적 필름 제조공정의 일종인 바코팅을 통해 매우

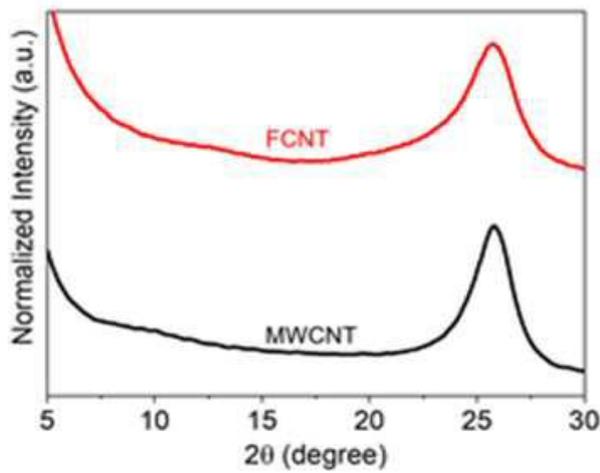
균일한 FCNT 필름의 제조가 가능함을 확인하였다. 도 9(a) 및 도 9(b)를 참조하면, 제조된 FCNT 필름에서는 어떠한 응집도 관찰되지 않았고 15.6 나노미터의 매우 낮은 R_q 를 가지며 매우 균일한 구조를 가짐을 알 수 있다. 또한, 도 9(c)를 참조하면, 제조된 필름은 약 8.5 μm 의 두께를 가짐을 확인할 수 있었으며, 필름의 측면 구조를 통해 CNT의 다공성 구조를 가짐을 확인할 수 있었다. 이러한 균일한 필름의 제조는 FCNT 스캐폴드에 힘이 가해짐에 따라 스캐폴드가 부서지면서 스캐폴드의 나노플레이트들이 배열되어 코팅이 되기 때문인 것을 확인하였다.

도면

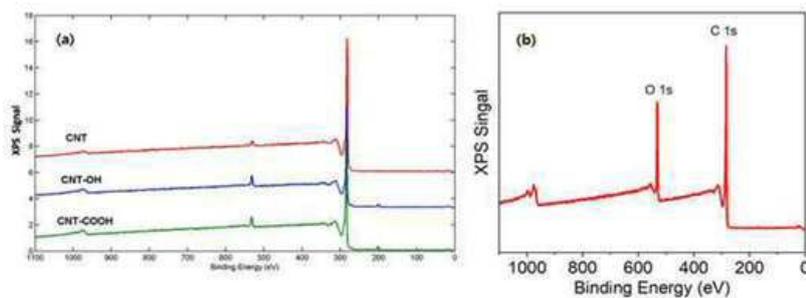
도면1



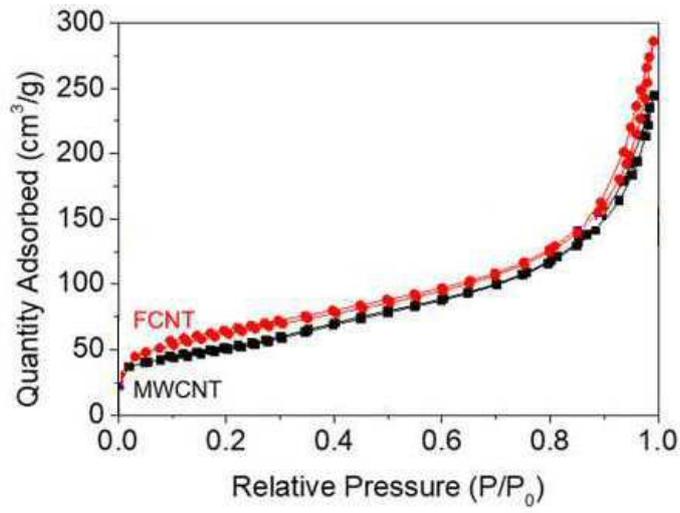
도면2



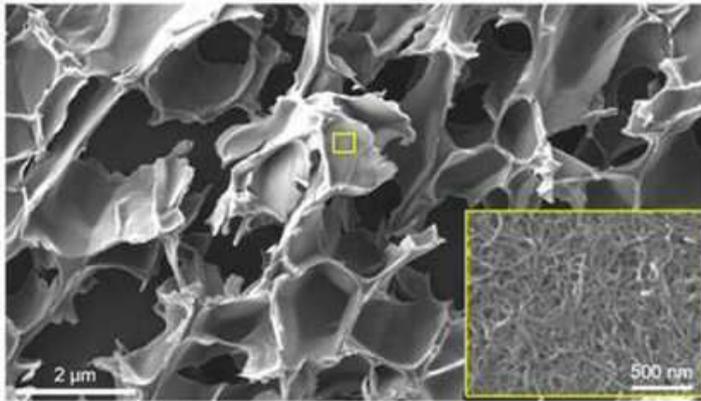
도면3



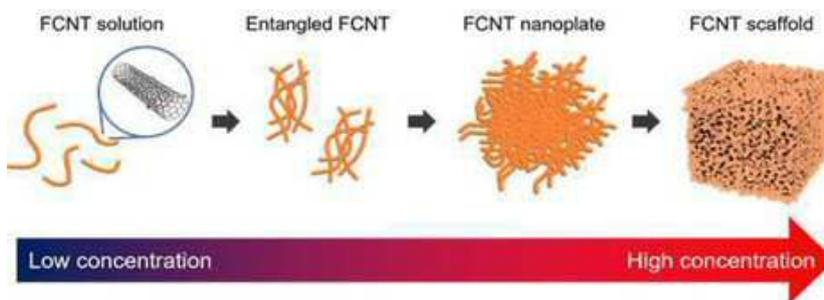
도면4



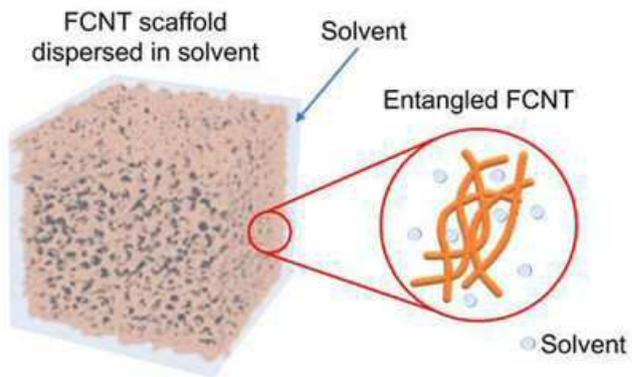
도면5



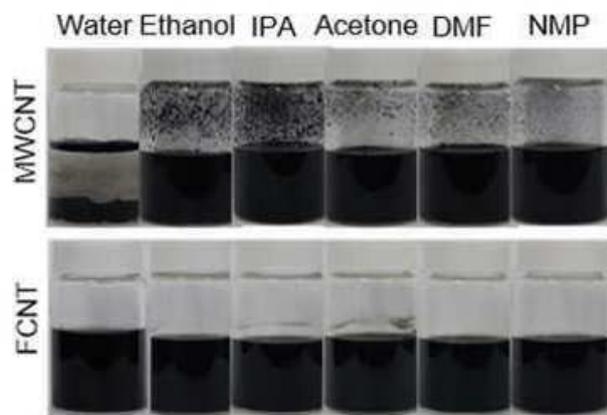
도면6



도면7



도면8



도면9

